

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-516365

(P2002-516365A)

(43) 公表日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 69/28
69/32

識別記号

F I

C 0 8 G 69/28
69/32

テマコード* (参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2000-550907(P2000-550907)
(86) (22) 出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)
(85) 翻訳文提出日 平成12年11月28日(2000.11.28)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 9 / 1 1 5 7 7
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 6 1 5 1 0
(87) 国際公開日 平成11年12月2日(1999.12.2)
(31) 優先権主張番号 6 0 / 0 8 7 , 2 9 2
(32) 優先日 平成10年5月29日(1998.5.29)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

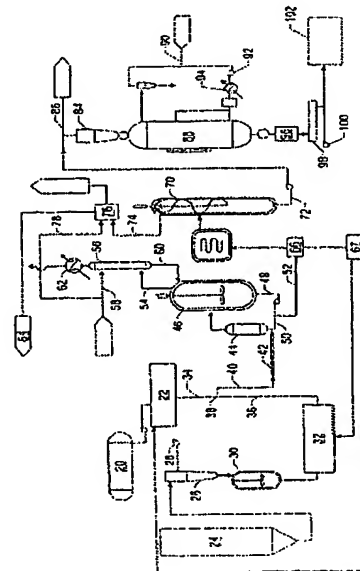
(71) 出願人 ソリュテア・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、ミズーリ・63141、セン
ト・ルイス、メリービル・センター・ドラ
イブ・575
(72) 発明者 ブツシュ、グレゴリー・イー
アメリカ合衆国、フロリダ・32503、ベン
サコーラ、イースト・レイクビュー・アベ
ニユー・1400
(72) 発明者 シュウイーア、クリス・イー
アメリカ合衆国、フロリダ・32561、ベン
サコーラ・ビーチ、モルドナド・ドライ
ブ・1411
(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続的ポリアミド化法のための制御システム

(57) 【要約】

融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーからポリアミドを生成するための改良されたポリアミド化システムおよび制御システム。ポリアミド化制御システムは、部分的に重合された混合物について融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比を測定する。制御システム内においてフィードフォワード制御アルゴリズムが使用されて、化学量論的にバランスのとれたモル比を有するポリアミドを結果として生産するために、混合する前に出発反応物の比率を変更しなければならない範囲を決定する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーからポリアミドを生成するための制御システムであって、

- (a) 融解ジカルボン酸モノマー供給物を計量する第1の手段と、
- (b) 融解された重合混合物を形成するための前記融解ジカルボン酸モノマー供給物への融解ジアミンモノマー供給物を計量する第2の手段と、
- (c) 重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーと融解されたジアミンモノマーのモル比を検出する手段と、
- (d) 検出手段と、第1および第2の計量手段の少なくとも1つとに通信可能に連結された制御装置であって、検出手段からのモル比入力信号に基づいて第1の計量手段および第2の計量手段の少なくとも1つを制御して、重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比のバランスを保つように、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーの少なくとも1つについて質量流量速度を調節する制御装置とを備える制御システム。

【請求項2】 前記検出手段が、重合中に融解重合混合物中のカルボキシルモノマー末端基およびジアミンモノマー末端基の数を測定する近赤外分析計である請求項1に記載の制御システム。

【請求項3】 さらに、前記第1の計量手段が前記融解ジカルボン酸モノマー供給物に連結された第1のポンプを含み、前記第2の計量手段が前記融解ジアミンモノマー供給物に連結された第2のポンプを含む請求項1に記載の制御システム。

【請求項4】 前記ジカルボン酸モノマーがアジピン酸であり、前記ジアミンモノマーがヘキサメチレンジアミンであり、前記ポリアミドがナイロン6、6である請求項1に記載の制御システム。

【請求項5】 ジカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーからポリアミドを生成するためのシステムであって、

- (a) 第1の計量手段が、融解ジカルボン酸モノマー供給物を計量するため提供されることと、

(b) 第2の計量手段が、融解ジアミンモノマー供給物を計量するため提供され、第1および第2の計量手段は、融解ジカルボン酸モノマー供給物と、融解ジアミンモノマー供給物とが結合して融解された重合混合物を形成するように、互いに連結されることと、

(c) 重合混合物を重合させるための少なくとも1つの通気のない反応容器と、

(d) 重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比を検出する手段と、

(e) 検出手段と、第1および第2計量手段とに通信により連結される制御手段であり、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーの供給物のうち少なくとも1つについて質量流量速度を調節して、重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比をバランスさせる制御手段とを含むシステム。

【請求項6】 前記ジカルボン酸モノマーがアジピン酸であり、前記ジアミンモノマーがヘキサメチレンジアミンであり、また前記ポリアミドがナイロン6, 6である請求項5に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(1. 発明の分野)

本発明は一般にジカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーからポリアミドを生成する方法に関する。より詳細には、本発明は改良された重合システム、およびそのための制御システムであって、重合を開始した後反応物のモル比を測定し、融解された反応物供給原料の流量速度を調節することによって、融解された反応物の所望の質量流量速度を維持するシステムに関する。

【0002】

(1.1. 従来技術の考察)

ポリアミドの製造における主要な課題は、得られるポリアミド中のカルボキシルおよび／またはアミン末端基の数のバランスを保つのに十分な反応物の結合を確保することである。カルボキシルおよび／またはアミン末端基の数のバランスがとれないまま反応物が結合すると、得られるポリアミドのある特性にマイナスの影響を及ぼす恐れがある。たとえば、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミン(HMD)からナイロン6, 6を生産するとき、バランスの取れていない末端基はナイロンの染色性に悪影響を与え、その上、高分子量のナイロン6, 6を作る能力が削減される恐れがある。結果として、製造業者は、ポリアミドの品質を最高にするため、重合の際に反応物のモル比のバランスを保つことに力点を置いている。

【0003】

ポリアミドを生産する1つの従来技術は、二段階プロセスであり、ジカルボン酸とジアミンとを水中で反応させて塩を生成させ、その塩を加熱して重合を起こさせる。しかし、この二段階重合プロセスは、水分の添加、および塩を生成するとき添加した水分を除去する蒸発チャンバの使用を要する点で不利である。蒸発室は非常に予測ができず、またモデル化が難かしいため、このプロセスを制御して最終ポリマー中における適正なモルバランスを確保することもまた困難である。

【0004】

この二段階重合プロセスでは種々の制御機構が用いられている。1つの知られている制御機構は、末端基を分析するため処理中の材料の試料を物理的に除去することを含む。しかし、これは実施に時間が掛かり、また試料が必ずしも適切に処理中の材料の特性を反映しないため不正確性を導入しがちである点で不利である。

【0005】

他の知られている制御機構は、得られるポリアミドにおける適正なモルバランスを提供するための、インライン末端基分析を実施することを含む。これらのインライン制御機構は、プロセス内の材料から物理的に試料採取する必要性が避けられる観点から有用である。1つの技術は、二段階重合プロセスで生成する塩のpH測定によりモルバランスを間接的に評価することを含む。しかし、得られるポリアミド中の末端基バランスについては、pHは特に正確な指標ではないため、このpH測定による技術には限界がある。

【0006】

他のインライン末端基分析技術は、重合中に融解反応物の末端基の比率を測定し、この測定に基づいて適切な量の反応物を融解重合混合物に注入し、得られるポリアミド中で所望のモルバランスを確保することを含む。高価な追加の計量装置、および追加の反応物を融解された重合混合物に注入する回路を要する点で、このシステムは不利である。このシステムはまた、後から添加した反応物が融解された重合混合物と反応する追加の時間を要する点で限界がある。

【0007】

水を添加することなくモノマーから直接ポリアミドを生成させる試みがなされている。しかし、一方または他方のモノマーを過剰にすると生成物の分子量に、したがって物理的性質に悪影響があるため、反応物がどの程度まで結合するかを制御するのが非常に困難であることが判っている。このような直接重合プロセスにおける他の問題には、(1)非常に長い時間(例えば、数時間)の間高温に保持され、(2)融解されたモノマーが酸素に接触し、また(3)プロセス設備を作製した材料中の痕跡量の金属不純物に曝露される結果として、モノマーおよび

／またはポリマー製品が分解することが含まれる。

【0008】

従来の技術における上述の欠点を克服する、改良された重合システム、およびその制御システムに対する長年にわたるニーズが存在する。

【0009】

(発明の概要)

発明の一態様は、ジカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーからポリアミドを生成するための改良された重合システムである。第1の計量手段が、融解ジカルボン酸モノマー供給物を計量するため提供される。第2の計量手段が、融解ジアミンモノマー供給物を計量するため提供される。第1および第2の計量手段は、融解ジカルボン酸モノマー供給物と、融解ジアミンモノマー供給物とが結合して融解された重合混合物を形成するように、互いに連結される。重合混合物を重合させるため、少なくとも1つの通気のない反応容器が提供される。重合している混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比を検出する手段が提供される。制御手段が検出手段と、第1および第2計量手段とに通信可能に連結される。制御手段は、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解ジアミンモノマー供給物のうち少なくとも1つについて質量流量速度を選択的に調節して、重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比のバランスを保つ。

【0010】

本発明の他の態様は、ジカルボン酸モノマーおよびジアミンモノマーからポリアミドを生成するための重合制御システムである。第1の手段は、融解ジカルボン酸モノマー供給物を計量するため提供される。第2の手段は、融解された重合混合物を形成するための融解ジカルボン酸モノマー供給物への融解ジアミンモノマー供給物を計量するために提供される。重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比を検出する手段が提供される。検出手段と、第1および第2の計量手段の少なくとも1つとに通信により連結された制御装置が提供される。制御装置は、検出手段からのモル比入力信号に基づいて第1の計量手段および第2の計量手段のうち少なくとも1つを制御し

て、重合混合物中の融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比をバランスさせるように、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのうち少なくとも1つについて質量流量速度を調節する。

【0011】

この制御システムは連続的に動作して、反応物がバランスのとれたやり方で重合し、得られるポリアミド中のカルボキシルおよびアミン末端基の数が等しくなることを確保する。反応物の流量速度に対するどんな修正も、融解された重合混合物が形成される前に行われる。すなわち、第1および第2の計量手段を調節して、融解されたカルボキシルモノマーおよび融解されたジアミンモノマーのうち少なくとも1つについて質量流量速度を変更する。追加のジカルボン酸モノマーまたはジアミンモノマーを、混合後に添加する必要はない。

【0012】

本発明の制御システムは、特にモノマーから直接ポリアミドを生成する重合システム内における使用に適している。このやり方では、ジカルボン酸に、ジアミンに、または融解された重合混合物に水を添加する必要が全くない。

【0013】

少なくとも1つの通気のない反応容器内の重合混合物の温度は、約220および約300℃の間にある。少なくとも1つの通気のない反応容器内の圧力は約0～500psig（約0～35kg/cm²）の間が好ましく、約50～250psig（約3.5～17.5kg/cm²）の間がより好ましく、約120～180psig（約8.4～12.6kg/cm²）の間が最も好ましい。少なくとも1つの通気のない反応容器内の重合混合物の滞留時間は、約0.01分および約30分の間が好ましく、約0.5～30分の間がより好ましく、約1～5分の間が最も好ましい。少なくとも1つの通気のない反応容器から出る重合混合物は、典型的には40重量%未満の未重合モノマーを、好ましくは10重量%未満の未重合モノマーを含有する。

【0014】

ある実施形態において、重合プロセスの間に生成される水を除去するため、お

よび／またはさらに重合を行うため、少なくとも1つの通気された反応容器を任意選択的に少なくとも1つの通気のない反応容器の下流に使用できる。そのように使用するとき、少なくとも1つの通気された反応容器内の重合混合物の滞留時間は、約1分から約60分が好ましい。

【0015】

排出ガス回収システムもまた、少なくとも1つの通気された反応容器により生成された排出ガス中の蒸発したジアミンモノマーおよび／またはジカルボン酸モノマーを回収するため使用できる。この排出ガス流は、典型的には水蒸気および蒸発したジアミンモノマーを含む。排出ガスは回収カラム内で、融解されたジカルボン酸モノマーに接触し、それにより蒸発したジアミンモノマーの少なくとも一部がジカルボン酸モノマーと反応してポリアミドを生成する。これが回収カラム内の排液流の形成に役立ち、廃液流はポリアミドおよび未反応の融解されたジカルボン酸モノマーを含む。その後、廃液流は融解されたジアミンモノマーに混合できる。

【0016】

一実施形態において、通気されない反応容器を出る重合混合物中のナイロン6, 6の相対粘度(RV)は約0～約3の間にあり、また通気された反応容器を出る重合混合物中のナイロン6, 6の相対粘度は約3～約15の間にある。本明細書で用いる相対粘度は、25℃における90%ギ酸(ギ酸90重量%および水10重量%)単独の粘度(センチポアズ)に対する、25℃における90%ギ酸中のポリアミド8, 4重量%溶液の粘度(センチポアズ)の比率である。

【0017】

本発明のポリアミド化法は、反応物に水を添加する必要がなく、また塩を生成する中間ステップがなく最終製品を生産することができる。さらに、本発明のプロセスは連続的に、かつプロセスの高温部分における融解された反応物および融解されたポリマーが非常に短い滞留時間を取り、操作することができる。これにより、プロセスにおける水の使用、廃水の生成、およびエネルギー消費が有意義に低減される。これによりまた、従来技術の方法に見出される添加された工程水を除去するのに使用されている蒸発装置などいくつかのプロセス設備の必要が

なくなり、または必要な設備規模が縮小される。さらに、反応物および生成物の過剰な熱曝露が回避される。

【0018】

アジピン酸などのジカルボン酸の連続的な融解に関する本発明の態様は、ポリアミド化プロセスにおいて使用するため、または他の用途向けに、融解されたジカルボン酸を連続的に供給する実際的かつ経済的な方法を提供する。プロセスは、変色または他の熱分解のない高品質の酸融解物を提供する。透明な酸融解物を生産することにより、高品質のポリアミド生産を促進する。

【0019】

(図面の簡単な説明)

図1は、本発明の改良されたポリアミド化システムを例示するブロック図であり；

図2は、本発明の重合制御システムを例示するブロック図であり；

図3は、本発明の重合制御システムを例示する第2のブロック図であり；

図4は、本発明の他の代替の重合制御システムを例示するブロック図である。

【0020】

(例示的实施形態の説明)

本発明の重合システムおよび重合制御システムは、種々の二塩基酸およびジアミンモノマーからのポリアミドの生産に使用することができる。これらのシステムは、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンからのナイロン6, 6の生産に特に有用である。

【0021】

図1は、この方法の一実施形態についての工程流れ図を示す。融解されたヘキサメチレンジアミン(HMD)が、融解HMDタンク20から供給される。融解HMDを供給する、いくつかの適切な方法がある。1つの方法は、HMD生産プラントに隣接してポリアミド化プロセスの装置を設置することであり、したがって融解HMDの流れを直接タンク20にパイプ輸送することができる。他の方法は、HMD水溶液を供給し、水を蒸発させ、そしてHMDを融解することであろう。

【0022】

たとえばタンク20の周りの熱伝導ジャケットによって、任意選択的に、このタンク20に熱を加えることができる。このタンク内の温度は約70℃が好ましい。次いで、融解HMDは、下流の装置へ供給されるHMD量を正確に制御するHMD計量システム22を通してポンプ送りされる。

【0023】

アジピン酸は、典型的には乾燥結晶の形態であり、アジピン酸貯蔵サイロ24から供給される。サイロからのアジピン酸は、バルク酸素除去装置タンク26に流れる。このタンク26内で空気が除去される。タンク26内での空気の除去は、バッチ方式で真空を窒素で置換するサイクルを行うことによって達成するのが好ましい。真空ポンプ28によって真空に引くことができる。真空および窒素加圧の間のサイクル頻度を調節して、所望レベルの酸素除去を達成することができる。

【0024】

バルク酸素除去装置タンク26は、ホッパを形成する底部を有し、そのホッパがその底部に向って直径が減少する、圧力容器を備えることが好ましい。バルク酸素除去装置タンクのホッパ部分の両側面は、タンク底部での流出を促進するため、水平面との少なくとも70°の角度を形成することが好ましい。

【0025】

分子状酸素が大部分なくなったアジピン酸結晶は、次いで、バルク酸素除去装置タンク26からアジピン酸融解装置容器30へと流れる（バルク酸素除去装置タンク内の窒素圧による圧力の助けをかり、重力によることが好ましい）。融解装置容器30は、アジピン酸の融点をやや超える（すなわち、153℃を超える）温度で、窒素によりやや加圧されて動作する連続攪拌ジャケット付き容器が好ましい。この容器の頂部を通して入るアジピン酸結晶は、容器内部の融解されたアジピン酸結晶の表面で速やかに融解する。したがって、このプロセスではアジピン酸を連続的に融解することができる。融解装置容器30は、逆円錐形の入口ノズルを有して流動抵抗を軽減することが好ましい。融解装置容器30が、融解されたモノマーに悪影響を及ぼす恐れがある不純物を、ほとんどまたは全く含有

しない金属合金製であることもまた好ましい。ハステロイCおよび316型ステンレス鋼が適切な材料である。

【0026】

この融解装置容器からさらに酸素を除去する追加の対策を含めることは、熱劣化の可能性を最小とするために、有用であろう。これを実施する1つの方法は、融解装置容器30内の融解されたアジピン酸に、たとえば超音波装置によって、振動エネルギーを供給することである。振動エネルギーは酸融解物表面に向って上昇する気泡を発生させ、酸融解物からの連行空気の脱出を促進することができる。

【0027】

融解装置容器30内の融解されたアジピン酸の滞留時間を最小とし、その反応物の熱曝露を低減することが好ましい。滞留時間は3時間未満が好ましく、また約1～2時間の間がより好ましい。融解されたアジピン酸は融解装置容器30の底部から出て、下流の装置へのアジピン酸供給量を正確に制御する融解されたアジピン酸計量システム32へポンプ送りされる。

【0028】

バルク酸素除去装置タンク26とアジピン酸融解装置容器30との組み合わせによって、熱分解または脱色のないアジピン酸結晶を連続的に融解することが可能である。

【0029】

HMD計量システム22およびアジピン酸計量システム32は、融解HMDおよび融解アジピン酸がY-合流点38で結合して以下の本明細書で「重合混合物」と呼ばれるものを形成するように、化学量論的な量で融解モノマーを供給する。言い換えると、融解モノマーはY-合流点で結合し、一緒に混ぜ合わせられて重合プロセスを開始する。重合混合物は、配管の次の区画40を通して前進して、通気のない混合機42中に入る。この混合機はインライン式静的混合機が好ましい。

【0030】

好ましい実施形態において、融解アジピン酸流36は約170℃の温度、およ

び融解されたHMD流34は約70℃であり、またY-合流点38における圧力は約150psig (約10.5kg/cm²) である。インライン式静的混合機は、要素24個を有するKenics製静的混合機が好ましい。Y-合流点およびインライン式混合機42の壁を約268℃に保つことが好ましい。混合機42内でのモノマー滞留時間は約1～30秒の間が好ましく、約3秒がより好ましい。混合機42を出る重合混合物は、通気のないパイプに入り、260℃および150psig (約10.5kg/cm²) で、たとえばさらに10～60秒の反応時間が可能となる。

【0031】

本発明のプロセスは、反応物中に水を内蔵することなく操作することができるが、反応物が完全に無水であることは要求しない。たとえば、HMD供給物流は重量で約5%ほどの水分を含有でき、またアジピン酸流は重量で約2%ほどの水分を含有でき、プロセスはそれでも適正に機能するであろう。このような低濃度の水分を有する反応物流を、本明細書では「本質的に乾燥した」と呼ぶ。

【0032】

HMDとアジピン酸の反応は、Y-合流点38で互いに接触した時点で幾分か起こり、それらが熱交換器44に入る時間の間継続する。プロセスのこの部分に使用される温度および滞留時間によって、この個所までの間に重合を完結させるか、またはこの個所までの間に重合の完結が起こるのを妨げるかを選択することができる。後者の状況において、モノマーの接触作用により生成する部分的反応生成物を、本明細書では「プレポリマー」と呼ぶ。混合機42から下流のパイプ内のプレポリマー集合体は、典型的にはナイロン6, 6に60～90%変換されるであろう。使用する条件では低融点中間体の晶出を妨げるため、詰まるようなことはないであろう。プロセスを最適に動作させるため、配管40と混合機42との間で通気がないこと、かつその中の圧力が比較的低く、例えば約0～500psig (約0～35kg/cm²) であること、最も好ましくは約150psig (約10.5kg/cm²) であることが重要である。

【0033】

図1に示す実施形態では、プレポリマーは次いで熱交換器44を通り、通気さ

れたプレポリマー反応器 46 に入る。ここで熱交換器を使用することは重要でない。その代わり、任意の必要な熱を反応器 46 内部の内部加熱コイルによって、または反応器の周りのジャケットによって供給できる。熱交換器 44 を出る加熱されたプレポリマーは、反応器内の液体材料の表面下の個所で反応器 46 に入るのが好ましい。この反応器 46 内でさらに重合を起こすことができ、反応器 46 は連続的に攪拌されるタンク形反応器が好ましい。反応器の底部流 48 は、任意選択的に再循環流 50 と、さらに処理するための経路である第 2 流 52 とに分割できる。再循環を行う場合、再循環流 50 の流量速度は、反応器 46 への新鮮なプレポリマー供給物の流量速度の少なくとも 15 倍大きいことが好ましい。反応器 46 は、蒸気／液体の分離表面を大きくするため、液体材料を満量の約 50% とし動作させるのが好ましい。

【0034】

このプロセスでは、ポリマー末端基の逆混合、融解した材料からの揮発分除去を促進する高表面積の界面生成、および融解した材料の速やかな温度上昇が可能な高い熱移動速度を供給することが、きわめて望ましい。これらの利点は、例えば、生成物流を再循環するとともに連続的に攪拌されるタンク形反応器を使用するか、またはプラグ流式反応器を使用するかのいずれかによって達成することができる。

【0035】

反応器 46 の塔頂からの流れ 54 は、水蒸気（即ち、重縮合反応により生成する蒸発水）および典型的にはいくつかの HMD を含む蒸気である。塔頂からの流れ 54 は、HMD 回収カラム 56 中に進み、水分 58 もカラム 56 に供給される。いくつかの HMD および水を含有する凝縮物流 60 は反応器 46 に再循環されるが、残りの蒸気が熱交換器 62 で冷却され、排出ガス流 64 の一部として除去される。

【0036】

一実施形態において、熱交換器 44 内でプレポリマーは約 260°C に加熱され、また反応器 46 は約 260°C および 150 psig (10.5 kg/cm²) で動作する。適切な相対流量速度の一例として、新鮮プレポリマーが 1 時間当た

り約 100 ポンド (約 45 kg) の速度で反応器 46 に供給される場合、反応器底部の再循環流量速度は 1 時間当たり約 2,000 ポンド (約 907 kg) が好ましい。これらの条件下で動作する反応器 46 は、反応器 46 内の滞留時間 20 分後に、水分濃度 3 重量% を有するナイロン 6, 6 への 95% を超えるモノマー変換率を得ることができる。

【0037】

本発明によれば、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーの少なくとも 1 つについて供給速度または質量流量速度を調節して、適正なモル比を確保するための制御システムが提供される。好ましい実施形態において、重合混合物内の反応物のカルボン酸末端基およびアミン末端基のバランスによって、反応物の少なくとも 1 つについて質量流量速度を調節する。このインラインにおける末端基測定は、Y-合流点 38 から下流の任意の個所で実施できる。示された実施形態において、この末端基バランスの測定は、反応器 46 を出た流れ 52 中で実施する。重合混合物内における融解されたモノマーのカルボキシルおよびアミン末端基のバランスを測定するための好ましい方法は、測光分光法である。好ましい実施形態において、近赤外 (NIR) 分析計 66 は、重合混合物中のモノマーのスペクトル光度的含量を評価することにより、カルボキシルおよびアミン末端基の数を検出する。

【0038】

一実施形態において、本発明の制御システムには、近赤外 (NIR) 装置 66、NIR 分析計 66 からの入力を受ける制御装置 67、HMD 計量システム 22、および融解されたアジピン酸計量システム 32 が含まれる。

【0039】

重合混合物内における融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比を測定する装置として、例としてまた限定されず、NIR 分析計 66 を提供する。NIR 分析計 66 は、反応器 46 を出る部分的に重合された材料中のカルボキシルおよびアミン末端基の数を連続的に検出することによってこれを達成する。NIR 分析計 66 を使用することが好ましいが、本発明の制御システムは、重合中に融解されたジカルボン酸および融解されたジアミンの

モル比またはモルバランスを測定するための任意の数の手段と共に使用することができることを企画する。

【0040】

NIR分析計66は、重合混合物内における融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのカルボン酸およびアミン末端基のバランスを示す制御装置67への入力信号を発生する。この入力信号を用いて、重合混合物の重合により生成するポリアミドが所望のモル比を有するように、制御装置67は融解されたジカルボン酸モノマーおよび／または融解されたジアミンモノマーの質量流量速度を調節することができる。好ましい実施形態において、制御装置67は、NIR分析計66からの入力信号によって融解されたジアミンモノマーの供給速度を変更するフィードフォワード制御アルゴリズムを使用する。このフィードフォワード制御アルゴリズムを用いて、入力時に融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーの比率を制御して、所定のモル比を有する重合した最終製品を生産することができる。好ましい実施形態において、HMD計量システム22を経由して融解されたジアミンモノマーの供給速度を調整することによりこれが達成される。HMD計量システム22および融解されたアジピン酸計量システム32の制御および動作は、図2～図4を参照してより詳細にわたり下記で考察する。

【0041】

流れ52に沿った配置が示されているが、NIR分析計66をY-合流点38から下流の任意の個所に設置できると企画されることに留意されたい。例えば、NIR分析計66は反応器46内の液体レベルの下の個所に、スタティックミキサ42と反応器46との間に、静的混合機42内に、または静的混合機42とY-合流点38との間に設置できる。

【0042】

プロセスにおけるこの個所で材料が重合しているといっても、プロセスのいくつかの実施形態では重合の程度は、したがってポリマーの分子量および相対粘度(RV)は、最終製品に要求されるほど高くないであろう。したがって、部分的に重合した材料はさらに熱を供給するためフラッシュ68を通り、次いで第2の

反応器70に入る。第2の反応器70の目的は、さらに重合させ、したがって生成物の分子量およびRVを増加させることである。第2の反応器からの底部流72中のポリマー生成物は、最終製品として所望の分子量を有するはずである。第2の反応器70内の温度は約260℃および約280℃の間、圧力は大気圧であることが好ましい。

【0043】

第2の反応器70内で発生するHMDの蒸気および水蒸気は、塔頂流74として除去され、ガス洗浄器76に入る。このガス洗浄器には水流78も供給され、したがって水蒸気は凝縮し排水流80として除去できる。残った蒸気は塔頂流82としてガス洗浄器76を離れ、排出ガス流64の一部となる。

【0044】

ポリマー生成物は造粒機84を通して送られるか、またはバイパスライン86を通る経路をとる。ポリマー生成物が造粒機を通る場合、ポリマーペレットは次いで乾燥機88に入る。窒素ガス供給物90、窒素送風機92、および窒素加熱器94を用いて、窒素ガスを容器88に供給し、このものはポリマーペレットを乾燥する。乾燥されたペレットは乾燥機88の底部から出て、散水クーラ96、ふるい機98を通り、送風機100により製品貯蔵場所102に移動される。

【0045】

図2を参照すると、本発明の好ましい実施形態における制御システムのブロック図を示しており、一般的に120と称され、図1に示す改良された重合システムに用いるためのものである。制御システム120には、融解されたジアミン（HMD）計量システム22、融解されたアジピン酸計量システム32、制御装置67、およびNIR分析計66が含まれる。制御システム120は融解されたアジピン酸量の制御に役立てるものであり、融解されたアジピン酸はY-合流点38で融解されたジアミンと結合して重合混合物を形成し、その重合混合物が静的混合機42に入りプレポリマー反応容器46への経路をとるものである。

【0046】

融解されたジアミンの計量システム22には、ジアミン計量ポンプ124およびジアミン流量計アセンブリ126が含まれる。好ましい実施形態において、ジ

アミン計量ポンプ124は、主駆動モータ128、複数の主ポンプ送りヘッド130～134、および微調整ヘッド136を有する容積式（positive displacement）ポンプである。主駆動モータ128は、各主ポンプ送りヘッド130～134および微調整ヘッド136の中に延びている駆動軸138を含む。主ポンプ送りヘッド130～134および微調整ヘッド136の内部には個々にピストン（図示されない）が配置される。ピストン（図示されない）は、駆動軸138に連結されて、融解されたジアミン容器20から流量計アセンブリ126を過ぎ、Y-合流点38に向い静的混合機42に入る経路をとる融解されたジアミンモノマーの容積押出し（positive displacement）を行う。

【0047】

主駆動モータ128はまた速度エンコーダ140および速度コントローラ142を含み、これらは一括して主駆動モータ128の速度制御のため閉ループフィードバックシステムを形成する。速度エンコーダ140は主駆動モータ128の速度を監視し、モータ速度を示す信号を制御装置67に伝送する。速度コントローラ142は制御装置67から入力信号を受け主駆動モータ128の速度を制御する。

【0048】

主ポンプ送りヘッド130～134は、サーボモータ144～148、行程位置エンコーダ152～156、および行程位置コントローラ160～164を装備する。サーボモータ144～148は、各々の主ポンプ送りヘッド130～134内に配置されたピストン（図示されない）に連結する。行程位置エンコーダ152～156は各サーボモータ144～148の軸位置を監視し、行程体積（0～100%）を示す信号を制御装置67に伝送する。行程位置コントローラ160～164は、制御装置67から入力信号を受け、サーボモータ144～148の軸位置を制御し、主ポンプ送りヘッド130～134内に所定の行程容積（0～100%）を作る。主ポンプ送りヘッド130～134は、用途の規模に応じて、システムへ十分な容量の融解されたジアミンを供給するのに適した流量速度を提供可能であることが好ましい。

【0049】

微調整ヘッド136は同様に、サーボモータ150、行程位置エンコーダ158、および行程位置コントローラ166を装備する。サーボモータ150、行程位置エンコーダ158、および行程位置コントローラ166は、主ポンプ送りヘッド130～134で見出されたのと同じやり方で協同動作する。主な違いは微調整ヘッド136が主ポンプ送りヘッド130～134よりも実質的に小さな流量速度容量を有することである。これは微調整ヘッド136が、静的混合機42への融解されたジアミンの全体的供給における微調整の観点から、主ポンプ送りヘッド130～134からのより大きい流量速度よりも比較的小さな融解されたジアミンの流量速度を供給するため使用されるからである。より詳細にわたり下記で説明するように、この特徴が有意義であるのは、それにより本発明の制御システム120が出発時の反応物（融解アジピン酸と融解ジアミンの）の比率を混合前に、得られるポリアミドが化学量論的にバランスのとれたモル比を有するように、変更することができる点である。

【0050】

融解されたジアミン計量システム22のジアミン流量計アセンブリ126には、流量計168および流量伝送器170が含まれる。流量伝送器170は、流量計168で検出される融解されたジアミンモノマーの流量速度を監視し、同時に静的混合機42へのジアミンの流量速度を表わす出力信号を制御装置67に伝送するように構成される。流量計168および流量伝送器170は、任意の種々の市販流量計および流量伝送器を含むことができる。総括的に、流量計アセンブリ126およびジアミンポンプ124は制御装置67と協同して、静的混合機42への融解されたジアミンの流量速度を選択的に調節するための閉ループフィードバック配列を形成する。

【0051】

融解されたアジピン酸計量システム32には、アジピン酸計量ポンプ172および流量計アセンブリ174が含まれる。好ましい実施形態において、アジピン酸計量ポンプ172は、主駆動モータ176および複数のヘッド178～182を有する容積式ポンプである。主駆動モータ176は、各々のヘッド178～1

82の中に延びている単一駆動軸184を有する。ヘッド178～182の内部には個々にピストン（図示されない）が配置されて駆動軸184に連結され、アジピン酸融解装置容器30から流量計アセンブリ174を過ぎY-合流点38に向い静的混合機42に入る経路をとる融解されたアジピン酸の容積押出しを行う。

【0052】

主駆動モータ176はまた速度エンコーダ186および速度コントローラ188を含み、これらは一括して主駆動モータ176の速度制御のため閉ループフィードバックシステムを形成する。速度エンコーダ186は主駆動モータ176の速度を監視し、モータ速度を示す信号を制御装置67に伝送する。速度コントローラ188は制御装置67から入力信号を受け主駆動モータ176の速度を制御する。手動の行程コントローラ190～194は、ヘッド178～182内のピストンの行程容積を、好ましくは0～100%に調節するため提供される。

【0053】

融解されたアジピン酸計量システム32の流量計アセンブリ174には、流量計196および流量伝送器198が含まれる。流量伝送器198は、流量計196により検出される融解されたアジピン酸モノマーの流量速度を監視し、同時に静的混合機42へのアジピン酸流量速度を表わす出力信号を制御装置67に伝送するように構成される。流量計196および流量伝送器198は、任意の種々の市販流量計および流量伝送器を含むことができる。

【0054】

制御装置67は、種々の入力信号を受け、また種々の制御信号を出力して制御システム120の動作を連係させるため提供される。制御装置67は、フィードフォワード制御アルゴリズムにより動作するようにプログラムすべきことが好ましい。このような制御スキームのもとで、カルボキシルおよびアミン末端基数を測定して、ポリマー混合物内における未反応の融解されたモノマーの末端基バランスを決定する。この測定から、制御装置67は照合表を用いて、出発時の反応物比率を、得られるポリアミドが化学量論的にバランスのとれたモル比を有して提供されるように、混合前にどの程度まで変更しなければならないかを決定する。

ことができる。

【0055】

NIR分析計66には、分析計要素200および分析計伝送器202が含まれる。分析計要素200は、ポリマー混合物がプレポリマー反応器46を出るとき、ポリマー混合物内における未反応モノマーのカルボキシルおよびジアミン末端基数を検出するため、直接プレポリマー反応器46に連結される。分析計伝送器202は、分析計要素200の出力を制御装置67に伝送するため、分析計要素200と制御装置67との間に連結される。NIR分析計66は、得られるポリアミド中のジアミン末端基を評価する能力のある、任意のいくつかの市販近赤外分析計を含むことができる。

【0056】

NIR分析計66は、ポリマー混合物内における未反応モノマーのモルバランスを示す出力信号を制御装置67に伝送する。制御装置67はフィードフォワード制御アルゴリズムを使用し、これがNIR分析計66の出力信号によって、融解されたジアミンモノマーの供給速度を変更する。このフィードフォワード制御アルゴリズムを使用して、融解されたジカルボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーの比率を入力の際に制御し、化学量論的にバランスのとれたモル比を有する重合最終製品を生産することができる。

【0057】

一実施形態において、ジアミン計量システム22を経由して融解されたジアミンモノマーの供給速度を微調整することにより、このことが達成される。ジアミン計量システム22および融解されたアジピン酸計量システム32の制御および動作について、図2～図4を参照してより詳細に下記において考察する。

【0058】

図3を参照して、制御装置67は、分散制御システム(DCS)、プログラム可能論理ユニット、またはマイクロプロセッサ系パーソナルコンピュータを含むが、それらに限定されない任意のいくつかの市販のプログラム可能制御装置を含むことができる。制御装置67に使用されるフィードフォワード制御配列は実行可能である。それは、図1に示す改良されたポリアミド化システムの構成成分が

、それらの特性およびポリアミド化プロセスへの影響に関して、予測可能であるからである。すなわち、水分の添加を経て塩を生成させるステップをなくすることにより、本発明はポリアミド化プロセスにおいて蒸発器の必要性をなくしている。蒸発容器はポリアミド化への影響に関して予測不可能であり、また処理中に広範な変動を起こす恐れがある。

【0059】

図2および図3を組み合わせ参照して制御システム120の動作について記述する。先ず図3を参照して、制御システム120の最初のステップでは、操作者に目標値（容量SP）を制御装置コントローラ67に入力してもらうことを含む。便宜のため、図3に、目標値を入力するための端子67a、および制御システム120の動作を管理するためのフォーワードモデル化コントローラ67bを含むものとして制御装置67を示す。使用者が所望の目標値（容量SP）を入力した後、コンピュータ端子67aはこの情報をフォーワードモデル化コントローラ67bに伝送する。

【0060】

次いで、フォーワードモデル化コントローラ67bでは、アジピン計量ポンプ172の主駆動モータ176のための速度コントローラ188についてモータ速度コントロールを設定する。好ましい実施形態においては、さらに手動で、操作者が選択した目標値に対応する所定の流量速度で融解されたアジピン酸が静的混合機42へ進行するように、行程コントローラ190～194を調節することによりアジピン酸計量システム32の流量速度を制御する。一旦設定したときは、好ましくは制御装置67からの制御信号を変更することによって、または手動による行程コントローラ190～194の調節によって融解されたアジピン酸の流量速度を変更すべきでない。

【0061】

フォーワードモデル化コントローラ67bではまた、ジアミン計量ポンプ124の主駆動モータ128に関連した速度コントローラ142についてモータ速度制御を設定する。フォーワードモデル化コントローラ67bは、連続的にNIR分析計66からの出力信号を監視して、重合混合物内における融解されたジカル

ボン酸モノマーおよび融解されたジアミンモノマーのモル比の評価を得る。重要な態様として、フォーワードモデル化コントローラ67bは、このNIR出力信号を使用し微調整目標値信号を発生して、微調整ヘッド136に関連したサーボモータ150の行程位置コントローラ166に伝送する。行程位置コントローラ166に伝送される微調整目標値信号は、コントローラ67b中に見出されるフィードフォワード制御アルゴリズムに基づいて発生される。このようなフィードフォワード制御アルゴリズムは、NIR分析計66からの入力に基づいて、操作者により選択された所望の容量目標値を得るために、反応物（融解されたアジピン酸および融解されたジアミン）の比率を変動しなければならない程度を表わすデータを含むメモリ照合表の形をとることができる。

【0062】

好ましい実施形態においては、得られるポリアミドが化学量論的にバランスのとれたモル比を有して供給されるように、混合前の反応物（融解アジピン酸および融解ジアミン）の適正比率を提供するため、ジアミン計量システム22の流量速度を連続的に調節する。

【0063】

図2を参照すると、制御装置67は、融解されたジアミンが主ポンプヘッド130～134から静的混合機42へ伝送されるように、最初に主駆動モータ128およびサーボモータ144～148の少なくとも1つを制御することによってこのことを達成する。次いで、制御装置67は微調整ヘッド136を調節して、静的混合機42に移動される反応物の比率を微調整する。微調整の調節は、融解されたアジピン酸の流量速度（流量計アセンブリ174により測定）、融解されたジアミンの流量速度（流量計アセンブリ126により測定）、反応器46内部またはその後における部分的に重合された混合物中の各反応物の重量パーセントの測定（NIR分析計66により測定）、およびジアミン計量ポンプ124内における行程容積およびモータ速度の情報（位置エンコーダ152～158、位置コントローラ160～166、速度エンコーダ140、および速度コントローラ142による測定）に基づく。

【0064】

末端基バランスの測定に基づいて融解されたジカルボキシルの質量流量速度を調節する場合にフィードフォワード制御アルゴリズムを使用することは発明の範囲内にある。図 4 を参照すると、融解されたジアミンモノマーの流量速度は一定速度に維持するが、ジカルボキシルモノマーを微調整して反応物を適正比率とし、所望の容量目標値を求めている。察知されるように、図 4 に示す制御回路は、図 4 の実施形態における動作を全面的に考察する必要がないような、図 2 に示す回路から逆のものである。

【0065】

本発明の特定の実施形態に関する上記の記述は、発明のあらゆる可能な実施形態を完全に列挙しようと意図するものではない。当分野の技術者は、ここに記載された特定の実施形態に修正を加えることができ、その修正が本発明の範囲内にあることを認めるであろう。例えば、本明細書に記載された詳細な実施形態ではアジピン酸およびヘキサメチレンジアミンを反応させナイロン 6, 6 を生産するが、当分野の技術者に知られている他のモノマーを用いて他のポリアミドを生産することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の改良されたポリアミド化システムを例示するブロック図である。

【図 2】

本発明の重合制御システムを例示するブロック図である。

【図 3】

本発明の重合制御システムを例示する第 2 のブロック図である。

【図 4】

本発明の他の代替の重合制御システムを例示するブロック図である。

【图1】

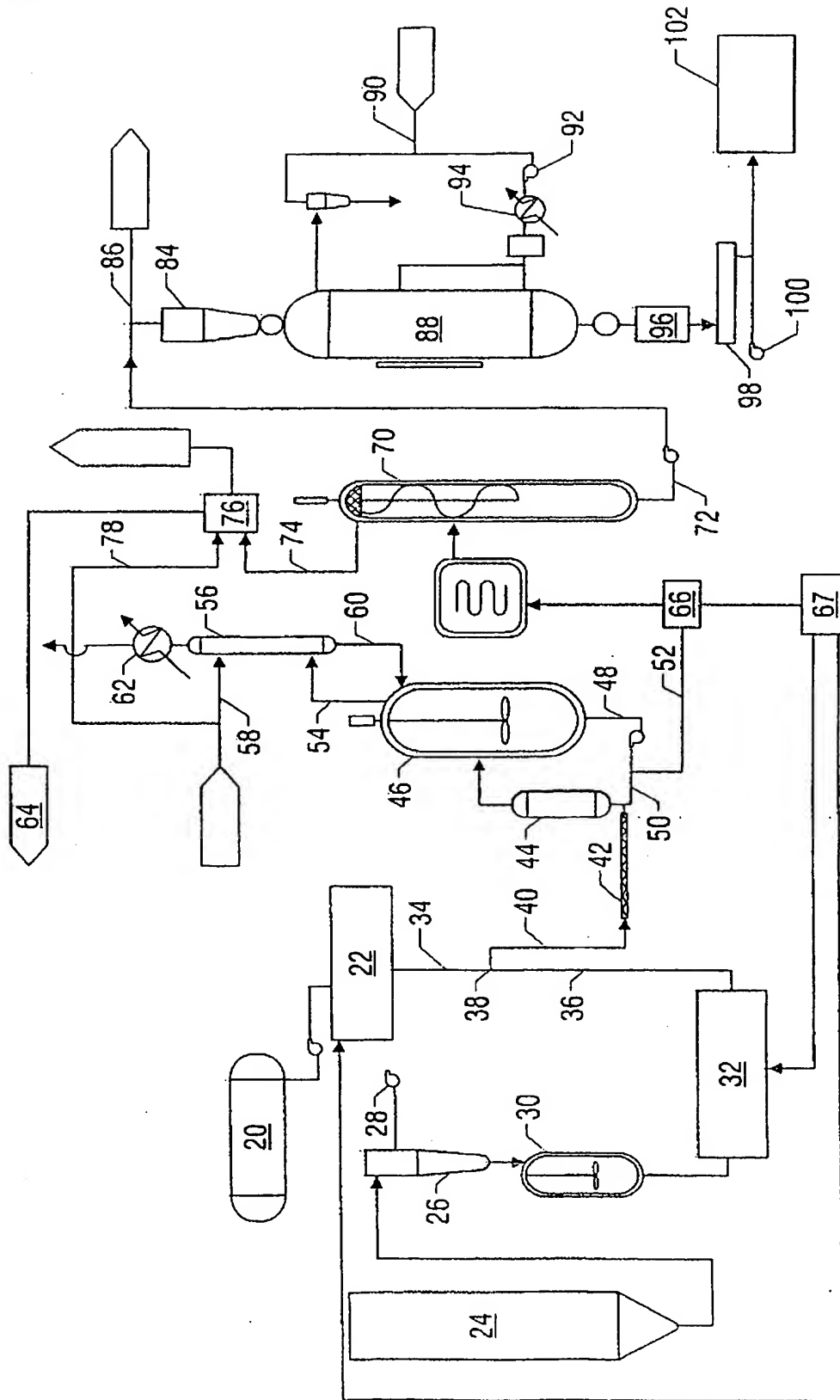


FIG. 1

【図 2】

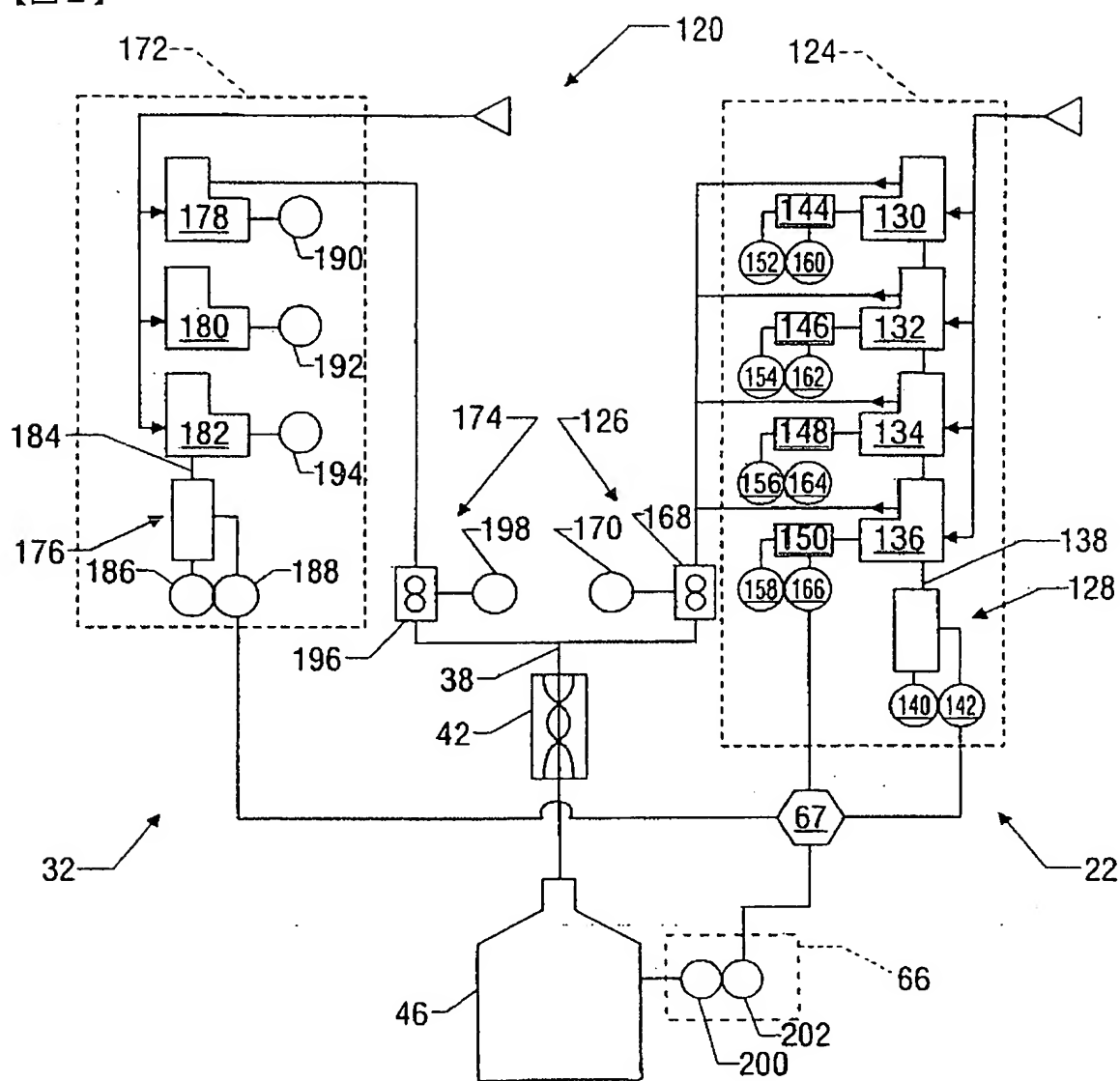


FIG. 2

【図3】

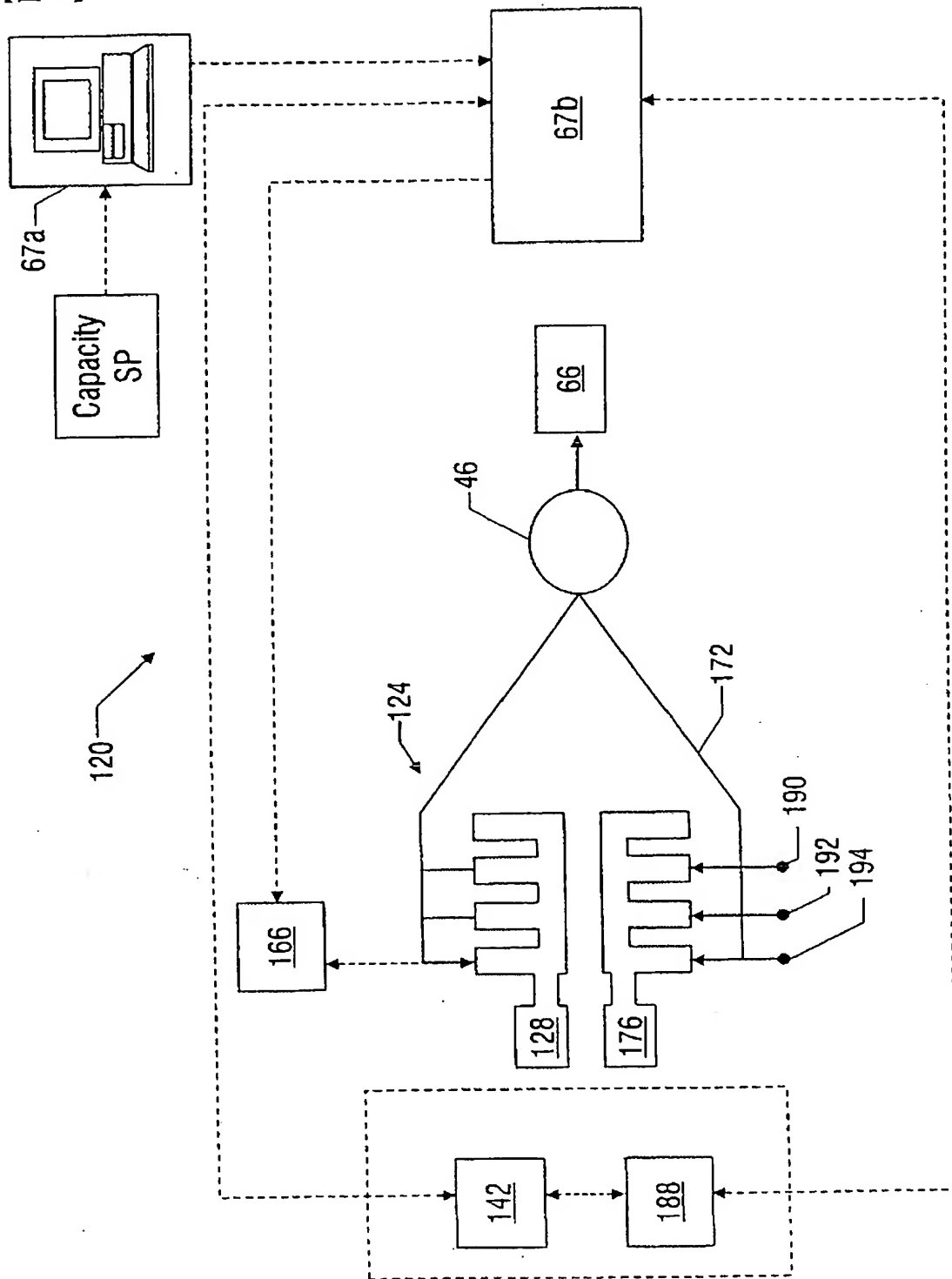


FIG. 3

【図4】

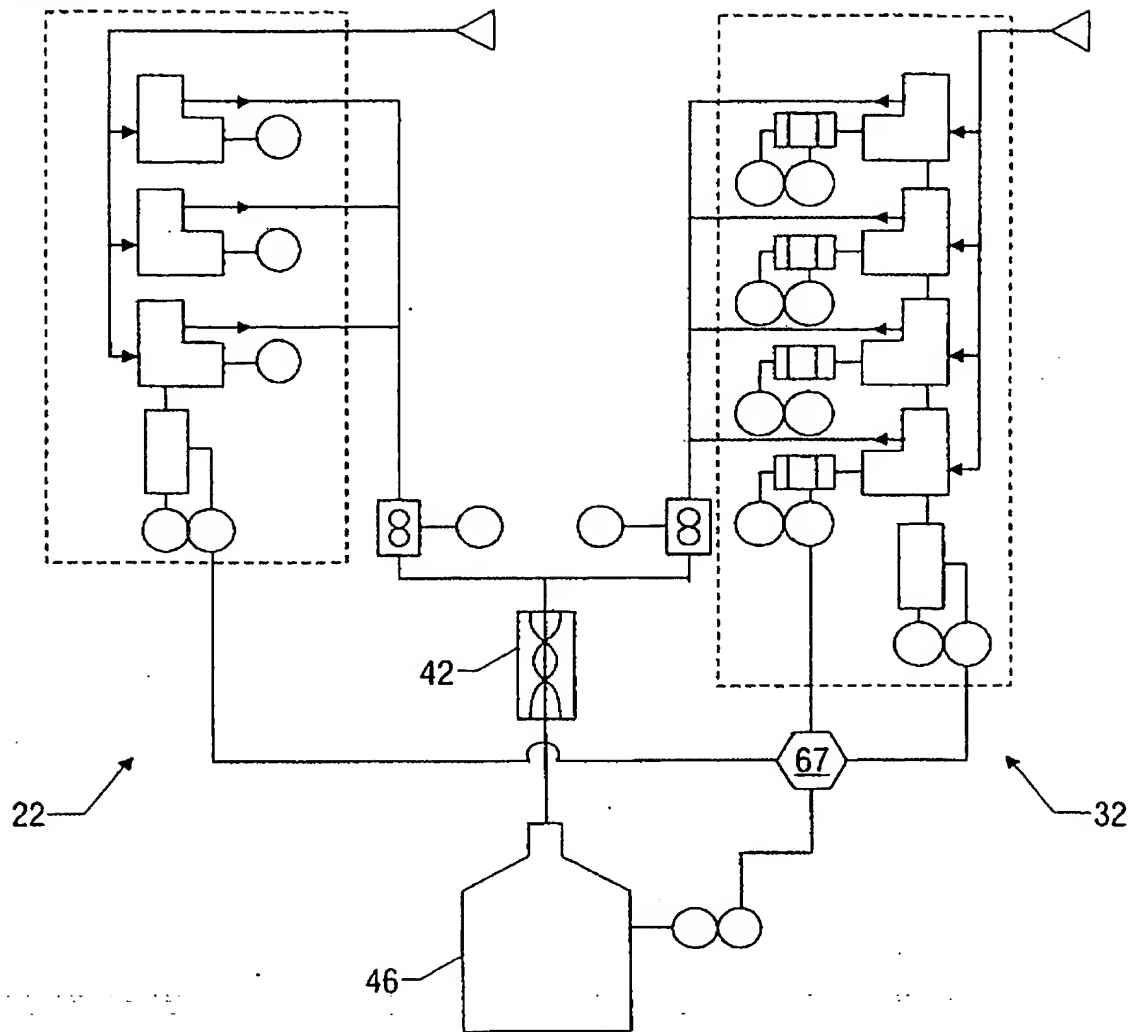


FIG. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr. National Application No.
PCT/US 99/11577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G69/28 C08G69/32 B01J19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 674 974 A (BREARLEY ET AL.) 7 October 1997 (1997-10-07) | 1,2,4 |
| A | column 2, line 12 - column 3, line 45 column 4, line 1-5 column 5, line 50-64 column 6, line 25 - column 7, line 6 column 8, line 58 - column 9, line 54 column 10, line 64 - column 11, line 36; figures 1,2 | 5,6 |
| A | US 5 590 479 A (RUF ET AL.) 7 January 1997 (1997-01-07) abstract column 2, line 43 - column 4, line 30 column 5, line 36 - column 7, line 17; figures 1,2 | 1,2 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 1999

Date of mailing of the international search report

10/09/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2250 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beitner, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/11577

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 5 532 487 A (BREARLEY ET AL.) 2 July 1996 (1996-07-02) column 2, line 46 - column 3, line 50 column 4, line 16 - column 6, line 39; figures 1A, 1B --- | 1, 2, 4 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 7432 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 74-57524V XP002113568 & JP 49 008592 A (TOYOBO KK), 15 January 1974 (1974-01-15) abstract --- | 1 |
| A | US 4 582 520 A (STURM) 15 April 1986 (1986-04-15) abstract column 3, line 21 - column 5, line 8 column 5, line 36 - column 7, line 16 column 10, line 18 - column 13, line 21; figures 1-5 ----- | 1, 2 |

I

Form PCT/ISA/210 (continuation of page one sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/US 99/11577

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5674974 A | 07-10-1997 | AU 4365496 A | 17-06-1996 |
| | | BR 9510170 A | 14-10-1997 |
| | | CN 1166844 A | 03-12-1997 |
| | | EP 0793684 A | 10-09-1997 |
| | | JP 10509760 T | 22-09-1998 |
| | | WO 9616107 A | 30-05-1996 |
| US 5590479 A | 07-01-1997 | CH 685003 A | 28-02-1995 |
| | | DE 4326105 A | 17-02-1994 |
| | | ES 2085213 A | 16-05-1996 |
| | | GB 2269593 A,B | 16-02-1994 |
| | | IT 1266592 B | 09-01-1997 |
| US 5532487 A | 02-07-1996 | NONE | |
| JP 49008592 A | 25-01-1974 | JP 881931 C | 13-09-1977 |
| | | JP 52011354 B | 30-03-1977 |
| US 4582520 A | 15-04-1986 | CA 1203995 A | 06-05-1986 |
| | | EP 0120084 A | 03-10-1984 |
| | | WO 8401430 A | 12-04-1984 |

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 レムキー, ロバート・エム
アメリカ合衆国、フロリダ・32504、ペン
サコーラ、ジョン・キヤロル・ドライブ
1318

(72) 発明者 クツク, ステイーブン・ダブリュ
アメリカ合衆国、フロリダ・32514、ペン
サコーラ、デューリング・オークス・ドラ
イブ・11586

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 EB08 EC08 FB03
FC03 GA12 GB02 GB03 GB06
GB12 JB02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.